

DE3508601

Publication Title:

Metal foil having an adhesive-agent coating for base materials for printed circuits, and a method for producing the base material

Abstract:

Abstract of DE3508601

The invention relates to a metal foil which is equipped on one side with an adhesive-agent coating on an epoxy resin base, for coating laminates on the bases of substrates which are impregnated with epoxy resin as base materials for the production of printed circuits, a method for producing a base material for printed circuits using the metal foils which are coated with adhesive agent, and base materials produced in this way. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3508601 A1

21 Aktenzeichen: P 35 08 601.7
22 Anmeldetag: 11. 3. 85
43 Offenlegungstag: 11. 8. 86

61 Int. Cl. 4:
H 05 K 1/03
C 08 L 63/00
C 08 L 61/10
C 08 J 5/24
B 32 B 27/38
B 32 B 15/08

DE 3508601 A1

71 Anmelder:
Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE
74 Vertreter:
Müller-Gerbes, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 5300 Bonn

72 Erfinder:
Franz, Arnold, Dipl.-Ing.; Stein, Werner, 5210
Troisdorf, DE; Szemkus, Dieter, 5203 Much, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Metallfolie mit Haftvermittlerschicht für Basismaterialien für gedruckte Schaltungen und Verfahren zur Herstellung des Basismaterials

Die Erfindung bezieht sich auf eine Metallfolie, die einseitig mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis von Epoxidharz ausgerüstet ist, für Kaschierung von Laminaten auf Basis Epoxidharz imprägnierter Substrate als Basismaterialien für die Herstellung gedruckter Schaltungen, ein Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der mit Haftvermittler beschichteten Metallfolien und so hergestellte Basismaterialien.

DE 3508601 A1

Patentansprüche

PH 85010
11.02.1985

- 1 1. Metallfolie, insbesondere Kupferfolie, die einseitig
mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis thermopla-
stischer und/oder elastomerer Kunststoffe und/oder
5 Duroplaste ausgerüstet ist, für die Kaschierung von
Laminaten auf Basis Epoxidharz imprägnierter Substrate
als Basismaterialien für die Herstellung gedruckter
Schaltungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -
n e t, daß eine Haftvermittlerschicht, enthaltend auf
10 100 Gew.-Teile Epoxidharz
- 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolver-
bindung
- 10 bis 20 Gew.-Teile Härter
- 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak
- 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger
- 15 mit einem Flächengewicht von 15 bis 200, vorzugsweise
20 bis 80g /m² vorgesehen ist.
2. Metallfolie nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht
20 auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz
- 12 bis 20 Gew.-Teile Härter
- 7 bis 42 Gew.-Teile Novolak
- 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger
- 25 enthält.
3. Metallfolie nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittler-
schicht als Beschleuniger 1 bis 5 Gew.-Teile polare
30 Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,
Dimethylacetamid enthält.
4. Metallfolie nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittler-
schicht als Beschleuniger 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile
35 tertiäre Amine, wie Benzyltrimethylamin oder Imidazole,

- 2 -

- 1 wie 2-ethyl-4-methylimidazol enthält.
- 5 5. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht Novolak auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 2% enthält.
- 10 6. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht als Epoxidharze Bisphenol-A-Epoxidharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidierte zweiwertige Phenole, epoxidierten Phenol-Novolak oder epoxidierten Kresol-Novolak oder Mischungen hieraus enthält.
- 15 7. Metallfolie nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht Epoxidharze und bromierte Bisphenol-A-Epoxidharze mit einem Bromgehalt von etwa 40 bis 45% im Verhältnis 40 zu 60 bis 60 zu 40 enthält.
- 20 8. Metallfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht als Phenolverbindung zweiwertige Phenole, insbesondere Bisphenol-A und/oder Tetrabrombisphenol-A enthält.
- 25 9. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht als Härter aromatische Diamine, insbesondere Diaminodiphenylsulfon enthält.
- 30 10. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallfolie Kupferfolien einer Dicke ab etwa 17 µm aufwärts vorgesehen sind.

35

- 3 -

- 1 11. Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials für ge-
druckte Schaltungen unter Verwendung der Metallfolie
nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem Sub-
strate mit einer etwa 40 bis 80%, vorzugsweise 50
5 bis 70% igen Lösung enthaltend Epoxidharze, gegebenen-
falls Phenolharze, gegebenenfalls Novolak, Härter
und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungs-
mittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert
und bei Temperaturen von etwa 130° bis 220° C zum
10 Prepreg mit halb ausgehärtetem B-Zustand vorgetrock-
net werden; und auf die Metallfolien einseitig die
Haftvermittlerschicht aufgetragen wird, dann Prepregs
und beschichtete Metallfolien und gegebenenfalls
Lamine zu einem Paket aufgeschichtet und bei Tem-
15 peraturen von etwa 160° bis 220° C und Drucken von
etwa 20 bis 100 bar während 20 bis 90 min zum Laminat
verpreßt werden, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß auf die Metallfolien einseitig
eine 40 bis 80%, vorzugsweise 50 bis 70% ige Lösung,
20 enthaltend auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze
0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolver-
bindung
10 bis 20 Gew.-Teile Härter
8 bis 16 Gew.-Teile Novolak
25 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger,
als Haftvermittlerschicht in einer einem Flächenge-
wicht in getrockneten Zustand von 15 bis 200, vorzugs-
weise 20 bis 80g /m² entsprechenden Menge aufgetragen
und bei Temperaturen von etwa 120° bis 220° C in den
30 halb ausgehärteten B-Zustand vorgetrocknet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß als Beschleuniger 1 bis
3 Gew.-Teile Dimethylformamid der Lösungsmittelhal-
35 tigen Harz-Härter-Mischung für die Haftvermittler-
schicht zugegeben werden.

- 4 -

- 1 13. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß für die Haftvermittler-
schicht als Beschleuniger 1 bis 5 Gew.-Teile
Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylacetamid der lösungs-
5 haltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben werden.
14. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß als Beschleuniger 0,03
bis 0,3 Gew.-Teile tertiäre Amine, wie Benzyl-
dimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-Methyl-
10 imidazole der Lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-
Mischung für die Haftvermittlerschicht zugegeben
werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß für
15 die Haftvermittlerschicht Novolak auf Phenolbasis mit
einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%,
vorzugsweise weniger als 2% verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß für
die Haftvermittlerschicht als Epoxidharze Bisphenol-
A- Epoxidharz, Bisphenol-F- Epoxidharz, epoxidiertes
Bisphenol-A, epoxidierte zweiwertige Phenole, epoxi-
dierter Phenol-Novolak oder epoxidierter Kresol-
25 Novolak oder Mischungen hieraus verwendet werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß für die Haftvermittler-
schicht Epoxidharze und bromierte Bisphenol-A-Epoxid-
harze mit einem Bromgehalt von etwa 40 bis 45% im
30 Verhältnis 40 zu 60 bis 60 zu 40 verwendet werden.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß für
die Haftvermittlerschicht als Härter aromatische
Diamine, insbesondere Diaminodiphenylsulfon verwendet
35 werden.

- 1 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, daß für
die Haftvermittlerschicht als Lösungsmittel für die
Harz-Härter-Mischung aromatische Lösungsmittel wie
5 Xylol, Toluol und Ethylbenzol, oder Aceton,
Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol sowie
Glykolether oder Mischungen hiervon verwendet werden.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß als
10 Substrat textile Flächengebilde auf Basis von Glas-
fasern mit einem Flächengewicht von 25 bis 250 g/m²
eingesetzt werden.
21. Basismaterial für gedruckte Schaltungen enthaltend
eine Kernschicht aus auf Basis von Epoxidharzen im-
15 prägnierten Substraten und darauf ein- oder beidseitig
aufgebrachter mit einer Haftvermittlerschicht ausge-
rüsteter Metallfolie, nach einem der Ansprüche
1 bis 10.

20

25

30

35

PATENTANWÄLTIN 3508601
MARGOT MÜLLER-GERBES
DIPL.-ING.
• 6.

RHEINHAUSTRASSE 30-32
D-5300 BONN 3
TELEFON 0228-460178
TELEX 8869264 PAT D
PH 85010

1

DYNAMIT NOBEL AG
5210 Troisdorf

8.3.1985

5

Metallfolie mit Haftvermittlerschicht für Basismaterialien
für gedruckte Schaltungen, und Verfahren zur Herstellung
des Basismaterials

10

Die Erfindung bezieht sich auf eine Metallfolie, die ein-
seitig mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis thermo-
plastischer und/oder elastomerer Kunststoffe und/oder
Duroplaste ausgerüstet ist, für die Kaschierung von La-
minaten auf Basis Epoxidharz imprägnierter Substrate als
Basismaterialien für die Herstellung gedruckter Schal-
tungen, ein Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials
für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der mit Haft-
vermittler beschichteten Metallfolien und so hergestellte
Basismaterialien.

15

20

25

Gedruckte Schaltungen werden als Verdrahtungselemente in
vielen elektrischen Geräten verwendet. Diese gedruckten
Schaltungen bestehen aus Laminaten aus einer Vielzahl ein-
zelner Lagen von mit härtbaren Harzen insbesondere Epoxid-
oder Phenolharzen imprägnierter textiler Flächengebilde,
Substrate, die ein- oder beidseitig eine Metallaufgabe
aufweisen. Diese Metallaufgaben können hierbei sowohl
Metallfolien, die beim Verpressen der Lamine aufka-
schiert werden oder auch stromlos, insbesondere durch
chemische Zersetzung hergestellte Metallschichten sein.

- 2 - . 7 .

Die Herstellung von gedruckten Schaltungen durch Aufkaschieren von Metallfolien, insbesondere Kupferfolien nennt man Substraktivtechnik, die Herstellung von gedruckten Schaltungen aus stromlos aufgebrachtten Metallschichten direkt in Gestalt der gewünschten Leiterbahnen bezeichnet man als Additivtechnik.

Für nach der Additivtechnik aufgebaute Basismaterialien für gedruckte Schaltungen ist es bekannt, als Haftvermittlerschicht zwischen den aus härtbaren Harzen enthaltenden Laminaten und der Metallaufgabe eine Mischung aus thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen, die chemisch anätzbar ist, einzusetzen, wie beispielsweise in der DE-A 16 65 314, DE-OS 26 33 094, DE-OS 20 44 484, DE-OS 21 40 979 oder DE-OS 28 21 303 beschrieben. Hierbei wird als Thermoplast insbesondere ein Kautschuk auf Acrylnitrilbutadien-Copolymerbasis und als Duroplastkomponente Epoxidharz oder Phenolharz eingesetzt.

Für Basismaterialien der Substraktivtechnik werden Haftvermittlerschichten bevorzugt bei Basismaterialien auf Phenolharzbasis eingesetzt. Hierbei sind beispielsweise Haftvermittlerschichten aus einem mit einem organischen Peroxid vernetzten Elastomer aus Acrylnitril-Butadien-Copolymeren gemäß DE-OS 26 12 438 bekannt, oder entzündungswidrige Kleberschichten aus 70 bis 100% Acryl- oder Ketonharzen gemäß DE-A 24 04 777 oder ein- zweiseichtiges Klebersystem aus einer ersten Schicht aus einem Polyamid-Epoxidharz-Gemisch und einer zweiten Kleberschicht auf der Grundlage von Polybutadien gemäß DE-PS 14 80 374.

Des Weiteren ist es bekannt, mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis von Polyvinylbutyral beschichtete Kupferfolien für die Herstellung von Basismaterialien auf Basis von Phenolharzen für gedruckte Schaltungen zu verwenden.

Die Haftvermittlerschicht zwischen Metallaufgabe und Laminat bei Basismaterialien für gedruckte Schaltungen hat mehrere Aufgaben zu erfüllen, unter anderem soll sie die gute mechanische Bindung zwischen Metallaufgabe und

- 8 -

- 1 Laminat bewirken, Ausgleich bzw. Aufnahme der unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten von Trägermaterial und Metallaufgabe und der dadurch bedingten mechanischen Spannungen während der Herstellung und beim
- 5 Einsatz des fertigen Produktes, Chemikalienbeständigkeit, insbesondere Säurebeständigkeit, möglichst geringe Wasseraufnahme, ausreichende Wärmebeständigkeit, gute elektrische und dielektrische Eigenschaften, die nicht schlechter als diejenigen des Laminates sein sollen, hohe
- 10 Haftfestigkeit.

- Bei Basismaterialien auf Basis von Epoxidharz, insbesondere den Epoxidharzglasgewebelaminaten, werden bisher meistens die Kupferfolien direkt, d.h. ohne Haftvermittlerschicht auf das Laminat kaschiert, da das Epoxidharz eine
- 15 relativ gute Verbindung mit der Kupferfolie eingeht.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haftfestigkeit von auf Epoxidharzlaminate aufkaschierten Metallfolien, insbesondere Kupferfolien und unter Erhalt der übrigen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, wie bei
- 20 Lötbadtemperaturen zu verbessern.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe mit einer Metallfolie, die eine Haftvermittlerschicht enthaltend auf

100 Gew.-Teile Epoxidharz

- 25 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung
 10 bis 20 Gew.-Teile Härter
 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak
 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger

und ein Flächengewicht von 15 bis 200, vorzugsweise 20 bis 80g/m², aufweist.

- 30 Die erfindungsgemäße Haftvermittlerschicht zeichnet sich in vollausgehärteten Zustand durch einen relativ hohen Vernetzungsgrad aus, der wohl auch auf den Zusatz von Novolakanteile zurückzuführen ist, aus, wodurch sich die thermische Beständigkeit erhöht, d.h. bei den hohen Bearbeitungs-
- 35 temperaturtemperaturen durch Bohren, Stanzen, Lötbadtemperaturen von 260° C und mehr, Die Haftfestigkeit in

- 4 - 9 -

der Wärme ist zwischen Metallfolie und Epoxidharzlaminat
1 gegenüber bekannten Laminaten wesentlich erhöht. Auch
zeigt die Haftvermittlerschicht eine wesentlich verbesserte
Chemikalienfestigkeit bei erhöhten Temperaturen in voll-
ausgehärteten Zustand, was sich vorteilhaft auf das Basis-
5 material auswirkt.

Eine bevorzugte Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht
enthält auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 12 bis 20 Gew.-Teile
Härter, 7 bis 12 Gew.-Teile Novolak und 0 bis 5 Gew.-Teile
Beschleuniger.

10 Bevorzugt werden für die Erfindung Novolake auf Phenol-
basis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als
5%, vorzugsweise weniger als 2%. Bevorzugt werden Novolak-
harze mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 68°C - 78°C
eingesetzt, die bei 150°C eine Härtingszeit von etwa
15 100 bis 200 Sekunden aufweisen. Besonders vorteilhaft
läßt sich die Erfindung bereits mit Novolak mit einem
Gehalt an freiem Phenol von 1% oder weniger durchführen.

Der Zusatz von Novolak zu der Haftvermittlerharzmischung
20 bewirkt offenbar eine höhere Vernetzungsdichte bei der
Vorvernetzung des auf die Metallfolie aufgebrachten Haft-
vermittlers, die sich dann bei der Aushärtung beim Ver-
pressen mit dem Laminat bzw. Kaschieren in der ver-
besserten Wärmefestigkeit der Haftvermittlerschicht aus-
25 wirkt. Des Weiteren zeichnet sich die erfindungsgemäße
Haftvermittlerschicht auch durch einen relativ hohen Wert
der Glasübergangstemperatur in voll ausgehärteten Zustand
aus, die bei Zusätzen von Novolak, die im Bereich von 7
bis 12 Gew.-% bezogen auf das Epoxidharz, bis 190°C be-
30 trägt und bei höheren Zusätzen von Novolak über 12 Gew.-%
dann wieder kontinuierlich abfällt.

Geeignete Epoxidharze zur Verwendung bei der erfindungs-
gemäßen Haftvermittlerschicht sind Bisphenol-A-Epoxid-
harz, Bisphenol-F-Epoxidharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxi-

- 8 - 10.

- 1 diarter Phenol-Novolak, epoxidierte zweiwertige Phenole, und epoxidierter Kresol-Novolak oder auch Mischungen davon. Die Epoxid-Äquivalent-Gewichte können hierbei zwischen etwa 180 bis über 400 betragen. Sofern die Basis-
- 5 materialien flammfest ausgerüstet werden sollen, können für die Haftvermittlerschicht auch z.B. bromierte Bisphenol-A-Epoxidharze mit einem Bromgehalt von etwa 40 - 45% mit den Epoxidharzen im Verhältnis von 40 zu 60 bis 60 zu 40 eingesetzt werden.
- 10 Des weiteren ist es möglich zusätzlich zu den Epoxidharzen auch zweiwertige Phenolverbindungen, insbesondere Bisphenol-A und/oder Tetrabrombisphenol-A zuzugeben.
- Als Härter kommen insbesondere aromatische Diamine, wie Diaminodiphenylsulfon zur Anwendung. Jedoch ist der Ein-
- 15 satz anderer für Epoxidharz geeigneter Härter, wie aliphatische Amine, in Verbindung mit der Erfindung nicht ausgeschlossen. Vorzugsweise werden 15 bis 20 Gew.-Teile Härter auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz eingesetzt.
- 20 Die Härter können auch gelöst in z.B. Aceton, Butanon, Methylglykol eingesetzt werden.
- Der Haftvermittlerschicht können auch Füllstoffe, Farbmittel, Flammenschutzmittel oder dergleichen zugesetzt werden, wie Zinkoxid, Titandioxid, Calciumcarbonat, Mag-
- 25 nesiumoxid, Siliciumdioxid oder dergleichen.
- Ist die Harz-Härter-Lösung von sich aus ausreichend reaktiv, so entfällt der Zusatz von Beschleuniger. Üblicherweise werden jedoch auch für die Haftvermittlerschicht Beschleuniger eingesetzt, sodaß die auf die Metallfolie
- 30 aufgetragene Haftvermittlerschicht schnell trocknen kann und ausreichend vernetzt.
- Als Beschleuniger können übliche Beschleuniger wie tertiäre Amine, wie Benzyl dimethylamin oder Imidazole, wie
- 35 2-Ethyl-4-Methylimidazol der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,3

- M -
- 8 -

- 1 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze zugegeben werden.
- Es hat sich jedoch Überraschend herausgestellt, daß auch
- 5 polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid und Dimethylacetamid, die üblicherweise nur als Lösungsmittel eingesetzt werden, als Beschleuniger für den erfindungsgemäßen Haftvermittler eingesetzt werden können, wenn sie in Mengen von 1 bis 5 Gew.-Teilen bezogen auf
- 10 100 Gew.-Teile Epoxidharze, der Lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben wird. Voraussetzung hierfür ist, daß als Lösungsmittel kein Dimethylformamid eingesetzt wird.
- Dimethylformamid wird in der erfindungsgemäßen Verwendung
- 15 bevorzugt in geringen Mengen von 1 bis 3 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz eingesetzt und bewirkt als Beschleuniger eine hohe Reaktivität, d.h. hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten können realisiert werden, während beim späteren Verpressen der Metallfolie mit den
- 20 Prepregs zum Laminat die Reaktivität wieder gesenkt ist, da das Dimethylformamid sich verflüchtigt hat.
- Das Dimethylformamid als Beschleuniger, in geringen Mengen eingesetzt, jedoch nicht als Lösungsmittel in großen Mengen, fördert offenbar die Vernetzungsreaktion
- 25 der Epoxidharze zu höhermolekularen Harzen und gleichzeitig seitliche Kettenverzweigungsbildung, so daß eine höhere Vernetzungsdichte der Haftvermittlerschicht beim getrockneten Auftrag auf die Metallfolie erzeugt wird, die sich dann positiv beim späteren Verpressen zum Laminat auswirkt. Durch den geringfügigen Zusatz von
- 30 Dimethylformamid wird eine besonders günstige Art der Vorvernetzung auch im Zusammenwirken mit dem niedrigen Novolakzusatz erreicht. Dies alles zusammen bewirkt dann
- 35 das Erzielen einer hochtemperaturfesten Haftvermittler-

- 72 - 12.

1 schicht, mit sehr hohen Glasübergangstemperaturen und erhöhter Haftkraft und sehr guter Chemikalienbeständigkeit bei hohen Temperaturen.

Auch andere polare Lösungsmittel, wie das Dimethylsulfoxid
5 oder Dimethylacetamid, zeigen die gleiche vorteilhafte Wirkung bei der Verwendung mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht, sie werden jedoch zur optimalen Entfaltung in etwas größeren Mengen, die bevorzugt im Bereich zwischen 1 bis 5 oder auch etwas mehr Gew.-
10 Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz, liegen, eingesetzt.

Die für Basismaterialien verwendeten und gemäß der Erfindung üblicherweise eingesetzten Metallfolien sind bevorzugt Kupferfolien mit einer Dicke ab etwa 17 µm aufwärts.
15

Bei dem Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht ausgerüsteten
20 Metallfolie werden Substrate mit einer etwa 40 bis 80%igen vorzugsweise 50 bis 70% igen Lösung enthaltend Epoxidharze, gegebenenfalls Phenolharze, gegebenenfalls Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und
25 bei Temperaturen von etwa 130° bis 220° C während etwa 3 bis 15 Minuten zum Prepreg mit halb ausgehärtetem B-Zustand vorgetrocknet und auf die Metallfolien einseitig die Haftvermittlerschicht enthaltend die Harze aufgetragen, dann Prepregs und beschichtete Metallfolien
30 und gegebenenfalls Lamine zu einem Paket aufgeschichtet und bei Temperaturen von etwa 160° bis 220° C und Drucken von etwa 20 bis 100 bar während 30 bis 90 Minuten zum Laminat verpreßt. Hierbei wird erfindungsgemäß auf die Metallfolien einseitig eine 40 bis 80% ige, vorzugsweise
35 50 bis 70% ige Lösung enthalten auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung, 10 bis 20 Gew.-Teile Härter, 6 bis 16 Gew.-Teile

- 13 -

- 1 Novolak und 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger als Haftvermittlerschicht aufgetragen und bei Temperaturen von etwa 120° bis 220° C getrocknet.
- 5 Geeignete Lösungsmittel für die Harz-Härtermischung der Haftvermittlerschicht sind aromatische Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Ethylbenzol, oder Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol sowie Glykolether wie Äthylenglykolethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykol-n-butylether, Diethylenglykolethylether, 10 Diethylenglykol-n-butylether, Propylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, und Mischungen hieraus. Auch halogenierte Lösungsmittel wie Trichlorethylen und Methylenchlorid kommen in Frage.
- 15 Als Substrate für das Laminat, mit dem die mit Haftvermittlerschicht ausgerüstete Metallfolie kaschiert wird, kommen bevorzugt textile Flächengebilde auf Basis von Glasfasern, wie Glasgewebe, Glasvliese, Glasmatten mit FlächenGewichten von 25 bis 250 g/m² zur Anwendung. Hierbei 20 werden Prepregs mit Imprägnierlösungen auf Basis von Epoxidharzen eingesetzt, die zur Weiterverarbeitung von Epoxidglaslaminaten verschiedener Aufbauten dienen, z.B. starren oder flexiblen Laminaten und Multilayer.
- 25 Neben textilen Flächengebilden auf Glasfaserbasis können mit der Imprägnierharzlösung auch Gewebe oder Vliese z.B. auf Polyesterfaserbasis oder anderen Fasern oder Papiere imprägniert und zu Laminaten verpreßt werden.
- 30 Für die Imprägnierung der Substrate kommen bekannte Imprägnierlösungen auf Basis Epoxidharz in Frage, jedoch auch eine Imprägnierlösung auf Basis der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht.
- 35 Mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht als Imprägnierlösung hergestellte Prepregs, die dann zu Laminaten verpreßt werden, weisen hohe Glasübergangstemperaturen von über 170° C auf, (die Glasübergangstemperatur wird

- 14 -
- 8 -

- 1 anhand des Temperaturverlaufes des Schubmoduls nach DIN 53 44 5 aus Torsionsschwingungen ermittelt), hohe Haftfestigkeiten auch in der Wärme-, Chemikalienbeständigkeit und Measlingbeständigkeit.
- 5 Mit der Erfindung werden auch Basismaterialien für gedruckte Schaltungen, enthaltend eine Kernschicht aus auf Basis von Epoxidharzen imprägnierten Substraten und darauf ein- oder beidseitig aufgebracht mit einer Haftvermittlerschicht ausgerüsteter Metallfolien gemäß der
- 10 Erfindung beansprucht.
- Im Gegensatz zu den bekannten Haftvermittlern aus harzmodifizierten Kautschuken, d.h. Gemischen von Thermoplasten bzw. Elastomeren und Duroplasten, besteht die
- 15 erfindungsgemäße Haftvermittlerschicht zwischen der Metallauflage und einem Epoxidharzlaminat zum Herstellen gedruckter Schaltungen ausschließlich aus einem Bindemittel auf Basis von Duroplasten, insbesondere Epoxidharzen.
- 20 Der erfindungsgemäße Haftvermittler ist in sich homogen und bildet eine homogene Verbindung mit den Epoxidharzprepregs bzw. -laminaten. Die Nachteile der bekannten Haftvermittler aus Harz-Kautschuk-Mischungen entfallen.
- 25 Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Zusammensetzungen der Haftvermittlerschichten, insbesondere auch unter Verwendung des polaren Lösungsmittel Dimethylformamid in kleinen Mengen als Beschleuniger erlaubt die Einstellung von wirtschaftlichen Härtungsgeschwindigkeiten und ermöglicht im Zusammenwirken mit den Zusätzen von
- 30 Novolak einen hohen Vernetzungsgrad des Endproduktes, d.h. der fertig ausgehärteten Haftvermittlerschicht zu erzielen. Die erfindungsgemäße Haftvermittlerschicht erhöht in vorteilhafter Weise die Haftfestigkeit zwischen Metallaufgabe und Laminat in der Wärme sowie die Chemikalien-
- 35 beständigkeit. Die bekannten meist einseitig oxidierten Kupferfolien, welche für die Kaschierung der Lamine

-15-

zur Herstellung gedruckten Schaltungen nach der Substraktivtechnik verwendet werden, und mit Haftvermittler gemäß der Erfindung beschichtet sind, ergeben mit Epoxidharzlaminate bzw. Epoxidharz imprägnierten Prepregs verpreßt, hervorragende Eigenschaften. Neben einer ausreichenden Haftfestigkeit der Metallaufgabe bzw. Leiterbahnen werden an gedruckte Schaltungen, d.h. die Basismaterialien weitere strenge Anforderungen gestellt, wie hohe Lötbadbeständigkeit, Beständigkeit gegen Säuren und Laugen, Stanz- und Bohrfähigkeit, hoher Oberflächenwiderstand. Allen diesen Anforderungen wird der erfindungsgemäße Haftvermittler gerecht.

Die Erfindung ist in der Zeichnung an Ausführungsbeispielen erläutert. Es zeigen

- Figur 1 eine perspektivische Ansicht einer beschichteten Metallfolie
- Figur 2 einen Querschnitt durch ein Epoxidharzlaminate mit einseitiger Kupferfolienkaschierung
- Figur 3 einen Querschnitt durch ein beidseitig mit Kupferfolie kaschiertes Laminat.

Bei der Herstellung von Basismaterialien für gedruckte Schaltungen wird üblicherweise so verfahren, daß in einem Verfahrensprozeß die Substrate mit den Harzen imprägniert werden, vorgetrocknet und in einem weiteren Verfahrensschritt separat die Metallaufgaben, üblicherweise sehr dünne Kupferfolien von etwa 17 µm oder 35 µm einseitig mit dem Haftvermittler beschichtet werden. Dann werden die auf die gewünschten Maße geschnittenen Prepregs und Kupferfolien zu den Laminaten mit gewünschtem Aufbau gestapelt und dann in Etagenpressen unter Anwendung von Druck und Wärme miteinander verpreßt, wobei die Haftvermittlerschichten und die Imprägnierharze vollständig aushärten.

- 16 -

1 In der Figur 2 ist eine solche Kupferfolie (3) mit
einseitiger Haftvermittlerschicht (2) dargestellt.
Die Haftvermittlerschicht kann entweder durch Streichen
oder Aufsprühen oder Beschichten mit Reverse-Roll-Coater
5 erfolgen. Das Harz der Haftvermittlerschicht wird mit
Härtern und Beschleunigern in einem Lösungsmittel ge-
löst und als Lösung aufgetragen, wobei die aufgetragene
Schicht ein Harz in einem Flächengewicht bevorzugt von etwa
20 bis 80 g/m² entsprechen soll. Als Metallfolie können
10 die üblichen Kupferfolien, wie sie für gedruckte Schal-
tungen eingesetzt werden, die auch eine vorbehandelte
oxidierte oder aufgerauhte Seite aufweisen können, ein-
gesetzt werden.

15 Nach Figur 2 ist ein Laminat (1) dargestellt, das bei-
spielsweise aus acht mit Epoxidharz imprägnierten Pre-
pregs (10) besteht und einseitig mit der Kupferfolie (3)
über die Haftvermittlerschicht (2) verbunden ist.

20 In der Figur 3 ist ein anderer Aufbau eines Laminates
dargestellt, das beidseitig mit einer Kupferfolie (3)
über die Haftvermittlerschicht (2) mit den zum Laminat
(1) verpreßten Prepregs (10,11) verbunden ist. Hierbei
kann der Aufbau des Laminates aus unterschiedlichen
Prepregs (10,11) erfolgen, wobei die Differenzierung
25 sowohl in der Harzlösung als auch im Substrat vorgesehen
sein kann.

Die Erfindung wird an einem Beispiel erläutert. Mit einer
65% Imprägnierharzlösung, enthaltend auf 97 Gew.-T. Bro-
miertes Epoxidharz Bisphenol-A, 20% Bromgehalt, Epoxid-
30 äquivalent 450, 3 Gew.-T. Dicyandiamid, 0,2 Gew.-T.
Benzoldimethylamin mit einem Lösungsmittelgemisch von
3 zu 1 Methylglykol und Aceton, werden Glasgewebe
Typ 7628 mit einem Flächengewicht von 200 g/m² in einer
Imprägnieranlage mit 180°C bis 200°C imprägniert. Die
35 erhaltenen Prepregs hatten einen Harzfluß von 18-23 %,
Harzgehalt von 40-43%, Gelierzeit 170°C von 100 ± 20 sec.

- 12 - 17.

- 1 flüchtige Anteile 0,5%.
- Oxydierte handelsübliche Kupferfolien von 35 μm Dicke wurden mit einer 65% Haftvermittlerschicht-Lösung, enthaltend
- 5 41 Gew.-T. Epoxidiertes Bisphenol-A mit Epoxidäquivalent 220, 41 Gew.-T. Bromiertes Epoxidharz mit 45% Bromgehalt und Epoxidäquivalent 400, 15 Gew.-T. Diaminodiphenylsulfon, 10 Gew.-T. Novolak auf Phenolbasis mit max. 1% freiem Phenol, 1,5 Gew.-T. Dimethylformamid und einem
- 10 Lösungsmittelgemisch von 3 zu 1 Methylglykolketon und Aceton, beschichtet und bei Temperaturen von etwa 200°C in dem B-Zustand vorgehärtet und getrocknet. Die Haftvermittlerschicht hatte dann ein Flächengewicht auf der Cu-Folie von etwa 35 g/m².
- 15 Aus den Prepregs und beschichteten Cu-Folien wurden dann Lamine gemäß Beispiel 1 von Tabelle I gepresst. Als Vergleichsbeispiel wurden aus den gleichen Prepregs Lamine mit Kupferfolien ohne Haftvermittler nach Stand der Technik, siehe Beispiel 2 der Tabelle I gepresst.
- 20 Aus den gemessenen Eigenschaften nach Tabelle I geht hervor, daß die Haftkraft in der Wärmebelastung praktisch um 100% verbessert ist, was eine erhebliche Bedeutung für die Herstellung und Qualität gedruckter Schaltungen
- 25 aus solchen Basismaterialien hat. Ebenso ist die wesentlich verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit hervorzuheben. Dies etwas geringere Anfangshaftung hingegen beeinflusst das Laminat nicht negativ, da auch diese Anfangshaftung noch ausreichend über dem geforderten Niveau
- 30 liegt.
- Die als Beschleuniger ausgewählten und eingesetzten speziellen polaren Lösungsmittel sollten ein Dipolmoment von 3 oder mehr aufweisen.

- 15 - 18.

T a b e l l e I

1	Beispiel		1	2
		Einheit		
	Prepregs	Anzahl	8	8
5	Cu-Folie, beidseitig	μm	35	35
	Haftvermittlerschicht auf Cu-Folie	g/m^2	35	-
	Backtemperatur	$^{\circ}\text{C}$	185	180
	Backzeit	min	90	90
10	Druck	bar	50	50
	Enddicke Laminat	mm	1,5	1,5
	Lötbadbeständigkeit mit Cu bei 260°C	sec	180	180
15	Aufnahme von N-Methylpyrrolidon ohne Cu nach 30 min tauchen	%	0,15	1,5
	Haftkraft DIN 40802			
	Anlieferung	N/mm	1,5	1,9
20	bei 260°C	N/mm	0,15	0,07
	Qualität		FR 4	FR 4

25

30

35

Nachgericht

11/1

Nummer:

35 08 601

Int. Cl.4:

H 05 K 1/03

Anmeldetag:

11. März 1985

Offenlegungstag:

11. September 1986

10

FIG. 1

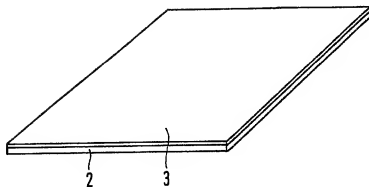


FIG. 2

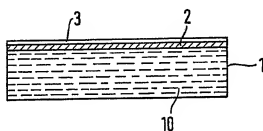
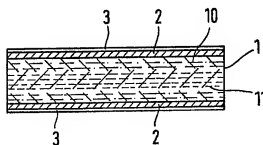


FIG. 3



PH 85010